

JP08-037000 A

published on February 6, 1996

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-37000

(43) 公開日 平成8年(1996) 2月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	D			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

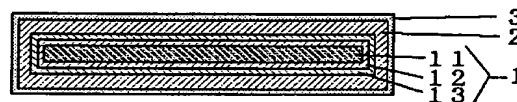
(21) 出願番号	特願平6-191874	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22) 出願日	平成6年(1994) 7月21日	(72) 発明者	高田 善典 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
		(72) 発明者	丸本 光弘 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 負極、その製造方法及びLi二次電池

## (57) 【要約】

【目的】 リチウム又はリチウム合金からなる層上に性能に優れたLiイオン透過薄膜を有し、しかもそのLiイオン透過薄膜を短時間に、かつ良好な膜質再現性にて単相膜として付設できて製造効率に優れたテープ状の負極を得、放電容量の維持率に優れて充放電のサイクル寿命に優れ、充放電容量やエネルギー密度に優れたLi二次電池を得ること。

【構成】 集電体テープ(1)の上にリチウム又は/及びリチウム合金の溶融メッキ層(2)を有し、その上にLiイオン透過薄膜(3)を有するLi二次電池用の負極、及び集電体テープを不活性雰囲気下のリチウム又は/及びリチウム合金の溶融メッキ浴に導入して前記集電体テープの上にリチウム又は/及びリチウム合金のコーティング層を形成した後、その上にLiイオン透過薄膜を付設する前記負極の製造方法、並びに前記負極を有し、電解液が電解質の非水溶液からなるLi二次電池。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体テープの上にリチウム又は／及びリチウム合金の熔融メッキ層を有し、その熔融メッキ層の上にLiイオン透過薄膜を有することを特徴とするLi二次電池用の負極。

【請求項2】 集電体テープが、導電性支持基材の上に液体リチウム又は／及び液体リチウム合金と反応しにくい導体からなる拡散バリア層を有し、その拡散バリア層の上に液体リチウム又は／及び液体リチウム合金と親和性の導体からなる濡れ促進材層を有するものである請求項1に記載の負極。

【請求項3】 集電体テープを不活性雰囲気下のリチウム又は／及びリチウム合金の熔融メッキ浴に導入して前記集電体テープの上にリチウム又は／及びリチウム合金のコーティング層を形成した後、そのコーティング層の上にLiイオン透過薄膜を付設することを特徴とする請求項1又は2に記載のLi二次電池用負極の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の負極を有し、電解液が電解質の非水溶液からなることを特徴とするLi二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Liイオン透過薄膜の性能に優れて、充放電容量やエネルギー密度、充放電のサイクル寿命等に優れたLi二次電池、及びそのリチウム系の負極と製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、負極に押出やその圧延方式で形成したリチウム又はリチウム合金からなるテープの上にLiF等からなるLiイオン透過薄膜を付設したものを用い、電解質にLiAsF<sub>6</sub>、溶媒にジメトキシエタンを用いた電解液等からなるLi二次電池が知られていた。かかるLi二次電池は、高放電容量化を目的としたものであり、負極におけるLiイオン透過薄膜は、リチウム又はリチウム合金と電解液が直接に接触することを防止する機能を担う。

【0003】 前記において、リチウム又はリチウム合金と電解液が直接に接触すると充放電時にそれらが反応して負極表面に反応生成物が堆積し、充放電を繰り返すうちに放電容量の維持率が順次低下する問題を発生する。従ってLiイオン透過薄膜は、かかる反応を防止して放電容量維持率の低下を防止することを目的とするものである。

【0004】 しかしながら、従来の前記負極にあっては、それに設けたLiイオン透過薄膜が性能に劣り、放電容量維持率の低下を防止する効果に乏しい問題点があった。またリチウム又はリチウム合金からなるテープの表面をLi<sub>2</sub>OやLiOH等が覆うためか、テープ上にLiイオン透過薄膜を短時間に、かつ良好な膜質再現性にて付設することが困難であり、さらにLiイオン透過薄膜

2

をその単相膜として形成することも困難であり、ひいては負極の製造効率に劣る問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、リチウム又はリチウム合金からなる層上に性能に優れたLiイオン透過薄膜を有し、しかもそのLiイオン透過薄膜を短時間に、かつ良好な膜質再現性にて単相膜として付設でき製造効率に優れたテープ状の負極を得、放電容量の維持率に優れて充放電のサイクル寿命に優れ、充放電容量やエネルギー密度に優れたLi二次電池を得ることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、集電体テープの上にリチウム又は／及びリチウム合金の熔融メッキ層を有し、その熔融メッキ層の上にLiイオン透過薄膜を有することを特徴とするLi二次電池用の負極、及び集電体テープを不活性雰囲気下のリチウム又は／及びリチウム合金の熔融メッキ浴に導入して前記集電体テープの上にリチウム又は／及びリチウム合金のコーティング層を形成した後、そのコーティング層の上にLiイオン透過薄膜を付設することを特徴とする前記Li二次電池用負極の製造方法、並びに前記の負極を有し、電解液が電解質の非水溶液からなることを特徴とするLi二次電池を提供するものである。

## 【0007】

【実施態様の例示】 リチウム合金が原子比率に基づいて80%以上のリチウムを含有するものであり、リチウム又は／及びリチウム合金の熔融メッキ層が300℃/秒以上の冷却速度で急冷処理した急冷層からなり、集電体テープが銅、アルミニウム又は銀のテープからなる導電性支持基材の上に、ニッケル、コバルト又は鉄からなる拡散バリア層と、銀、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、インジウム、鉛、白金、パラジウム又はスズからなる濡れ促進材層を順次有し、拡散バリア層及び濡れ促進材層の各厚さが0.01~5μmであると共に、導電性支持基材及び熔融メッキ層の各厚さが10~30μm及び10~50μmであるLi二次電池用の負極、及びテープ状の正極と負極をセパレータを介して捲回物としたLi二次電池の電池形態。

## 【0008】

【作用】 熔融メッキ層は、高純度アルゴン雰囲気等の不活性雰囲気下で形成されるため、異種物質からなる皮膜等を伴わない極めて清浄な表面を有するリチウム又は／及びリチウム合金からなる層が得られて表面の改質や処理に適した表面状態を有し、その上に種々の方式で性能に優れたLiイオン透過薄膜を形成できて放電容量の維持率に優れた負極が得られる。またそのLiイオン透過薄膜を短時間に、かつ良好な膜質再現性にて単相膜として付設でき、テープ状の負極も製造効率よく得ることが

できる。従って厚さの均一性や表面の平坦性、性状の均質性に優れ、活物質が脱落しにくくて品質が安定し、強度に優れて捲回処理に有利なテープ状等の大面積の負極を容易に得ることができ、充放電のサイクル寿命に優れ、充放電容量やエネルギー密度に優れるLi二次電池を得ることができる。

【0009】

【実施例】本発明の負極は、集電体テープの上にリチウム又は/及びリチウム合金の溶融メッキ層を有し、その溶融メッキ層の上にLiイオン透過薄膜を有するものであり、Li二次電池の形成に用いるものである。その例を図1、図2に示した。1が集電体テープ、2がリチウム又は/及びリチウム合金からなる溶融メッキ層、3がLiイオン透過薄膜である。

【0010】図1、図2から明らかな如く、溶融メッキ層等は集電体テープの両面に設けられていてもよいし、片面に設けられていてもよい。なお図例の集電体テープは、導電性支持基材11の上に拡散バリア層12と濡れ促進材層13を順次設けたものからなる。

【0011】本発明の負極の製造は、例えば集電体テープを不活性雰囲気下のリチウム又は/及びリチウム合金の溶融メッキ浴に導入して前記集電体テープの上にリチウム又は/及びリチウム合金のコーティング層を形成した後、そのコーティング層の上にLiイオン透過薄膜を付設する方法などにより行うことができる。

【0012】集電体テープとしては、例えば銅、アルミニウム、銀等の導電性に優れる金属などからなる導電性支持基材や、その上に必要に応じて拡散バリア層、濡れ促進材層等を設けたものなどが用いられる。集電体テープの厚さは、電極の使用目的等に応じて適宜に決定され、一般には100 $\mu$ m以下、就中、薄型化の点より5~50 $\mu$ m、特に10~30 $\mu$ mとされる。

【0013】導電性支持基材の上に必要に応じて設ける拡散バリア層は、溶融メッキ時にそのメッキ成分が導電性支持基材を侵食することの防止を目的とする。拡散バリア層がない場合、導電性支持基材が液体リチウム又は液体リチウム合金と反応して半溶融状態となり破断する場合がある。また溶融メッキ層中のリチウム等の成分が徐々に浸透して集電体テープの電気抵抗を増大させ、電池の内部抵抗を高くする場合がある。

【0014】従って拡散バリア層の形成には、例えばニッケルやコバルト、鉄などの液体リチウム又は/及び液体リチウム合金ないしその成分と反応しにくい適宜な導体を用いることができる。その形成は、例えば電気メッキ方式、無電解メッキ方式、物理的ないし化学的蒸着方式などの適宜な方式で行うことができる。拡散バリア層の厚さは、0.01~5 $\mu$ m、就中0.05~1 $\mu$ mが好ましい。その厚さが0.01 $\mu$ m未満ではボイドやピンホール等の欠陥が発生しやすくなり、5 $\mu$ mを超えると集電体テープの電気抵抗が高くなりやすい。

【0015】拡散バリア層の上に必要に応じて設ける濡れ促進材層は、溶融メッキ時における液体リチウム又は/及び液体リチウム合金の濡れを促進して凹凸化などの電極表面性状の悪化を防止し、溶融メッキによる平坦かつ均一なコーティング層を形成して良質の負極活物質層が形成されやすくすることを目的とする。また例えば50 $\mu$ m厚以下等の薄いコーティング層からなる負極活物質層を形成しやすくすることを目的とする。

【0016】前記の負極活物質層を薄層化することで電池内における負極活物質量の増加を抑制しつつ電極を大面積化でき、電極面積の増加によりエネルギー密度や充放電容量を増大でき、電流密度を低く押さえることができ、充電時のリチウム析出物が緻密な組織となり、充放電の長サイクル寿命が達成できる。さらに薄層化により捲回工程にて負極活物質層に負荷される曲げ歪を軽減でき、活物質層の剥離、変形等を解消することもできる。

【0017】従って濡れ促進材層の形成には、液体リチウム又は液体リチウム合金ないしその成分と親和性の適宜な導体、好ましくは液体リチウム又は液体リチウム合金ないしその成分と反応しやすくしてその化学親和性に優れるものを用いる。その例としては銀、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、インジウム、鉛、白金、パラジウム、スズなどがあげられる。

【0018】濡れ促進材層の形成は、例えば電気メッキ方式や物理的ないし化学的蒸着方式などの適宜な方式で行うことができ、その厚さは、0.01~5 $\mu$ m、就中0.1~1 $\mu$ mが好ましい。濡れ促進材層の厚さが0.01 $\mu$ m未満では液体リチウム又は液体リチウム合金の濡れ促進効果に乏しく、5 $\mu$ mを超えると負極活物質層の不純物として作用して充放電容量や起電力等を低下させる場合がある。

【0019】集電体テープの上に設ける溶融メッキ層は、リチウム又は/及びリチウム合金で形成され、負極の活物質層となるものである。本発明においては負極としての特性の点より100 $\mu$ m厚以下、就中5~50 $\mu$ m厚、特に10~25 $\mu$ m厚の溶融メッキ層を設けたものが好ましい。

【0020】溶融メッキ層の形成は、例えば集電体テープをアルゴンガスやヘリウムガス等の不活性ガスの雰囲気下にある、リチウム又は/及びリチウム合金の溶融メッキ浴に導入してそのコーティング層を形成する方式や、コーティング層形成後そのコーティング層を急冷処理する方式などにより行うことができる。

【0021】溶融メッキ層の形成に際しては、図3、図4に例示の如く、長尺の集電体テープ4を溶融メッキ浴5に連続的に導入し通過させる連続方式や、所定長さの集電体テープ9を溶融メッキ浴5に浸漬して取出すバッチ方式などの適宜な製造方式を採用することができる。

50 なお、図3又は図4中の6は方向転換ロール、7はコー

ティング厚調節手段、8は急冷処理する場合の冷却ガスノズル、10は錘である。

【0022】なお溶融メッキ層の急冷処理は、例えば所定厚のコーティング層にアルゴンガスやヘリウムガス等の冷却不活性ガスを吹き付ける方式などの適宜な方式で行うことができる。その場合、結晶粒の微細化等による負極特性の向上などの点より300℃/秒以上の速度で急冷させることが好ましい。かかる急冷は、冷却ガス等の温度や供給量などの制御で容易に達成することができる。また室温での溶融メッキ層の凝固時間は通例2、3秒程度であることから、300℃/秒以上の急冷処理を達成する点よりは、必要に応じ厚さ調節手段を介して所定のコーティング厚とした後、1秒以内に急冷処理することが好ましい。

【0023】前記の急冷処理において冷却ガス等の急冷処理雰囲気、コーティング厚調節手段に及ぶと当該手段に集電体テープが固着して断線したり、また所定厚とする前にコーティング層が冷却すると厚さのバラツキ等の原因となることなどから、図3や図4に例示の如く、急冷処理雰囲気が所定厚とする前のコーティング層に及ばないようにすることが望ましい。冷却ガス等ではその供給方向を制御し、役割を終えたものを吸引除去する方式などによりかかる目的を容易に達成することができる。

【0024】溶融メッキ層（コーティング層）の形成にはリチウム又は/及びリチウム合金が用いられるが、そのリチウム合金としては、Liと、例えばAl、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Sr、Teなどの金属との2元又は3元以上の合金に、必要に応じてSi、Cd、Zn、La等を添加したものなどがあげられ、公知物のいずれも用いる。

【0025】ちなみに、前記したリチウム合金の具体例としては、例えばAl、Bi、Sn又はIn等とLiとの金属間化合物などからなるLi合金、LiとPbの合金にLa等を添加して機械的特性を改善したもの、あるいはAg、Al、Mg、Zn又はCaの少なくとも1種からなるX成分を含むLi-X-Te系合金などがあげら

れる。

【0026】リチウム合金におけるリチウム以外の成分の含有量は、原子比に基づいて40%以下、就中5～30%、特に10～20%が好ましい。その含有量が40%を超えると負極活物質としてのエネルギー密度の低下が著しい場合があり、20%を超えると起電力が低下する場合がある。また5%未満では合金化による特性の改善効果に乏しい場合がある。

【0027】充放電のサイクル寿命、高起電力性、高放電容量性、高エネルギー密度性などの点より特に好ましく用いるリチウム合金は、Li-Ag-Te系合金からなるLi:Ag:Teの原子比が80～150:1～20:0.001～30のものなどであり、Liを80原子%以上含有するものである。

【0028】溶融メッキ層の上に設けるLiイオン透過薄膜は、Liイオンが透過するものであればよく、その種類については特に限定はない。Liイオン透過薄膜の例としては、LiF、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>S、LiCl、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等があげられる。

【0029】溶融メッキ層上へのLiイオン透過薄膜の付設は、不活性雰囲気下に形成した溶融メッキ層の表面は清浄性に優れることから適宜な方式で行うことができる。その例としては、溶液浸漬方式、電解液添加方式、気相反応方式、低温蒸着方式などがあげられる。

【0030】前記の溶液浸漬方式は、集電体テープに上記の溶融メッキを施した後、それをLiイオン透過薄膜の形成成分を溶存させた非水溶液に浸漬する方式であり、短時間で目的の薄膜を形成することができる。非水溶液における膜形成成分の溶存濃度は、0.001～100mモル/l、就中0.01～10mモル/lが好ましい。その濃度が0.001mモル/l未満では膜形成に長時間を要する場合があり、100mモル/lを超えると緻密な薄膜が形成されない場合がある。

【0031】前記における非水溶液と溶存成分の組合せ、及びそれにより形成されるLiイオン透過薄膜の例としては表1に示したものなどがあげられる。

【表1】

非水溶液	溶存成分	形成Liイオン透過膜
ジエチルカーボネート	HF	LiF
プロピレンカーボネート	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
プロピレンカーボネート	S	Li <sub>2</sub> S
プロピレンカーボネート	HCl	LiCl
ジエチルカーボネート	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

【0032】電解液添加物方式は、Li二次電池の製造時にその電解液中に前記のヨウ素等の膜形成成分を添加するものである。その場合、非水溶液における膜形成成分の溶存濃度は、0.01～10mモル/l、就中0.01～1mモル/lが好ましい。その濃度が0.01mモル/l未満では膜が形成されない場合があり、10mモル/lを超えると緻密な薄膜が形成されない場合がある。

【0033】気相反応方式は、集電体テープの溶融メッキ層を炭酸ガスや希薄HFガス、希薄HClガスや希薄H<sub>2</sub>Sガス等に暴露して溶融メッキ層の表層をLiイオン透過薄膜に変質させる方式である。

【0034】低温蒸着方式は、低温度の集電体テープの溶融メッキ層上に、各種スパッタリング法、パルスプラズマ法、クラスタイオン蒸着の如きイオンプレーティング法などの低温で蒸着処理を施す適宜な方式で蒸着膜からなるLiイオン透過薄膜を形成する方式である。この方式は、緻密なLiイオン透過薄膜を形成できる利点を有する。

【0035】Liイオン透過薄膜は、集電体テープにおける溶融メッキ層と電解液との接触を防止するためのものであるからその厚さについては特に限定はない。一般には、1μm以下、就中0.5μm以下、特に0.01～0.1μm程度の厚さとされる。なおLiイオン透過薄膜も溶融メッキ層の場合と同様に、連続方式又はパッチ方式のいずれにても形成でき、従って本発明の負極は、連続方式又はパッチ方式のいずれにても形成することができる。

【0036】本発明の負極は、Li二次電池を形成するためのものであるが、形成するLi二次電池については、かかる負極を用い、電解液に電解質の非水溶液を用いる点を除いて特に限定はなく、正極等のその他の点については従来に準じることができる。従ってLi二次電池の形態なども使用目的等に応じて適宜に決定することができ、例えばコイン型やボタン型、あるいは捲回体型などのように、電解質の非水溶液含有の多孔質絶縁膜を介して正極と負極を配置した形態等の適宜な形態とする

ことができる。ちなみに、図5にコイン型のものを例示した。21、27は電池缶、22、26は集電用のニッケル板、23は負極、24は電解質層（多孔質絶縁膜からなるセパレータ）、25は正極、28は絶縁封止材である。

【0037】電解液としては、エステルやエーテル等の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる非水溶液系のものが用いられる。その有機溶媒の代表例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、それらの混合物などがあげられる。

【0038】リチウム塩の代表例としては、LiI、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiSCN、LiAsF<sub>6</sub>などがあげられる。電解液におけるリチウム塩濃度は0.1～3モル/リットルが一般的であるが、これに限定されない。なお非水溶液系電解液の形成に際しては、寿命や放電容量、起電力等の電池特性の向上などを目的として、必要に応じて2-メチルフラン、チオフェン、ピロール、クラウンエーテル、Li錯イオン形成剤（大環状化合物等）などの有機添加物を添加することもできる。

【0039】正極については、カーボンや金属系のもの、共役系ポリマー等の有機導電性物質系のものなどの適宜なものを用いることができる。前記金属系正極の例としては、Liを含有する、Ti、Mo、Cu、Nb、V、Mn、Cr、Ni、Co、P等の金属の複合酸化物、硫化物、セレン化物などがあげられ、その代表的具体例としては、LiMnO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、Li<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>2-z</sub>（ただし、Mは1種又は2種以上の遷移金属、wは0<w≤2、xは0≤x<1、yは0<y<1、zは-1≤z≤4である。）、あるいはLiない

しLi・Coのリン酸塩及び／又はCoないしLi・Coの酸化物を成分として1モルのLiあたり0.1モル以上のCoと0.2モル以上のPを含有するものなどを活物質とするものがあげられる。

【0040】なおシート状等の正極の形成は、例えば活物質を必要に応じてアセチレンブラックやケッチェンブラック等の導電材料、及びポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンやエチレン・プロピレン・ジエン共重合体等の結着剤と共にキャスト方式や圧縮成形方式、ロール成形方式、ドクターブレード方式、各種の蒸着方式や圧延方式、熱間押出方式などの適宜な方式で成形する方法などにより行うことができる。また正極シートは、集電体シートに正極材をバインダ樹脂による塗布付着等の適宜な方式で接着してなる補強形態物として得ることもできる。

【0041】一方、上記した正・負極間に介在させる多孔質絶縁膜（セパレータ）としては、例えばポリプロピレン等からなる多孔性ポリマーフィルムやガラスフィルター、不織布などの適宜な多孔性素材を用いることができる。電解液含有の多孔質絶縁膜の形成は、多孔質絶縁膜に電解液を含浸させたり、充填する方式、あるいは電池缶内に電解液を充填する方式などの適宜な方式で行うことができる。

【0042】Li二次電池に対する充電は、一定電流を連続して通電する方式のほか、適宜なパルス電源を用いてパルス電流を供給する方式などによっても行うことができる。パルス電流による充電方式では、通電・停止が繰り返されるため電解質の濃度変化が抑制されてデンドライトがより成長しにくい利点がある。

#### 【0043】実施例1

幅4.1mm、厚さ10μmの長尺銅テープの両面に、ニッケルを厚さ2μmで電気メッキした後、その上に銀を厚さ0.5μmで電気メッキしてなる集電体テープを高純度アルゴン雰囲気中にて、リチウムの溶融メッキ浴（250℃）に2m/分の速度で連続的に導入し通過させ、絞リ治具にて両面におけるコーティング厚をそれぞれ20μmに調節したのち、それにアルゴンガスを吹き付けて冷却し、ついでそれを磷酸溶存（0.1mモル/l）のプロピレンカーボネート浴に前記と同速度で連続的に導入し通過させて、表面にLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>薄膜を有する負極テープを連続的に得た。

【0044】一方、炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率85%のリン酸水溶液をLi:Co:P

=2:1.5:0.5の原子比で混合し、それをアルミナ製坩堝に入れて900℃で24時間加熱処理し、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩とコバルト酸化物の混合物（活物質）を形成し、それをボールミルで粉碎して分粒したのち、その粒径20μm以下の粉末46重量部、アセチレンブラック4重量部、ポリフッ化ビニリデン2重量部、及びN-メチルピロリドン50重量部を混合し、それを幅3.9mm、長さ400mm、厚さ20μmのアルミニウムテープの上に塗布し、真空乾燥させて厚さ200μmの塗布層（正極層）を形成して正極テープを得た。

【0045】次に、前記した長さが400mmの負極テープと正極テープを、厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンフィルム（セパレータ）を介在させた状態で捲回して電池缶に収納し3mlの電解液を注入して単3型の二次電池を形成した。なお捲回物の断面積は電池缶内側の断面積の約90%とし、電解液には1リットルのプロピレンカーボネートに1モルのLiClO<sub>4</sub>を溶解させたものを用いた。

#### 【0046】実施例2

溶融メッキ層をLi:Ag:Teの原子比が87:13:0.05のLi-Ag-Te系合金（浴温:350℃）で形成し、その表面に厚さ600ÅのLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜を設けたほかは実施例1に準じて負極テープを得、それを用いてLi二次電池を得た。

#### 【0047】比較例1

銅テープの両面に厚さ100μmの市販のリチウムテープをクラッドしたテープを負極に用いたほかは実施例1に準じてLi二次電池を得た。

#### 30 【0048】比較例2

表面にLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>薄膜を有しないテープを負極に用いたほかは実施例2に準じてLi二次電池を得た。

#### 【0049】評価試験

実施例、比較例で得た二次電池について、100mAの充電電流及び放電電流にて4.2V（充電）～2.8V（放電：充電後1時間放置）の間で充放電サイクルを50回（実施例1及び比較例1）又は400回（実施例2及び比較例2）繰返したのちの放電容量維持率を調べた。前記の結果を表2に示した。なお表には1サイクル目の放電容量も示した。

#### 【0050】

【表2】

11

12

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
1 cycle目の放電容量(mAh)	420	390	410	390
放電容量維持率(%)	91	95	0	81

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、清浄なリチウム又はリチウム合金表面に良質のLiイオン透過薄膜を有して放電容量の維持率に優れるテープ状の負極も製造効率よく得ることができ、充放電のサイクル寿命に優れて長寿命、高性能、高信頼性のLi二次電池を得ることができ

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の断面図。

【図2】他の実施例の断面図。

【図3】製造例の説明図。

【図4】他の製造例の説明図。

\*【図5】電池例の説明図。

【符号の説明】

1, 4, 9: 集電体テープ

11: 導電性支持基材 12: 拡散バリア層 1

3: 濡れ促進材層

2: 溶融メッキ層

3: Liイオン透過薄膜

5: 溶融メッキ浴

23: 負極

24: 電解質層(セパレータ)

25: 正極

\*

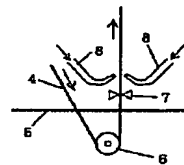
【図1】



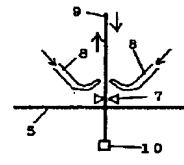
【図2】



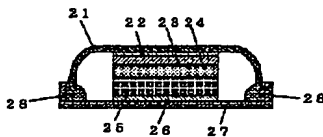
【図3】



【図4】



【図5】



This Page Blank (uspto)